

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-325490

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl. G03F 7/038
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/031
G03F 7/032
G03F 7/30
H05K 3/28

(21)Application number : 08-143144

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1996

(72)Inventor : TSUCHIYA KATSUNORI
NAKANO AKIO
YOSHIDA TETSUYA

(54) FORMATION METHOD FOR FLAME RETARDANT PHOTSENSITIVE RESIN
COMPOSITION AND HEAT-RESISTANT PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve heat resistance, flexibility, and flame retardant by containing a specific bisphenol A bromide epoxy resin, a reactant of isophorone diisocyanate and hydroxyethyl (meta)acrylate, a photo-polymerization initiator, and antimony trioxide.

SOLUTION: This flame retardant photosensitive resin composition is constituted of a bisphenol A type brominated epoxy resin of 100 pts.wt. having the epoxy equivalent of 2,000-3,000 and the bromine content of 50-60wt.%; a reactant 20-100 pts.wt. of the copolycarbonate having the repeated unit (a) of pentamethylene carbonate unit and the repeated unit (b) of hexamethylene carbonate unit at the cyclic unit mole ratio a:b of 9:1-1:9, isophorone diisocyanate, and hydroxyethyl (meta)acrylate; a photo-polymerization initiator of 0.5-20 pts.wt. generating the free radical via the activated light; and antimony trioxide of 1-20 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

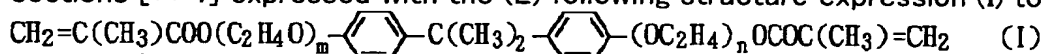
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The bromination bisphenol A mold epoxy resin 100 weight section of weight per epoxy equivalent 2,000-3,000 and 50 - 60 % of the weight of bromine contents, (B) It has the repeat unit (b) which consists of a repeat unit (a) which consists of a pentamethylene carbonate unit, and a hexamethylene carbonate unit. The mole ratio of these repeats unit, and the copoly carbonate whose a:b**s are 9:1-1:9, Isophorone diisocyanate, and the reactant 20 with hydroxyethyl (meta) acrylate - the 100 weight sections, (C) The photopolymerization initiator 0.5 which generates an uncombined radical by activity light - 20 weight sections, fire-resistant photopolymer constituent which comes to contain the (D) antimony trioxide 1 - 20 weight sections in a list.

[Claim 2] (A) The bromination bisphenol A mold epoxy resin 100 weight section of weight per epoxy equivalent 2,000-3,000 and 50 - 60 % of the weight of bromine contents, (B) It has the repeat unit (b) which consists of a repeat unit (a) which consists of a pentamethylene carbonate unit, and a hexamethylene carbonate unit. The mole ratio of these repeats unit, and the copoly carbonate whose a:b**s are 9:1-1:9, Isophorone diisocyanate, and the reactant 20 with hydroxyethyl (meta) acrylate - the 100 weight sections, (C) The photopolymerization initiator 0.5 which generates an uncombined radical by activity light - 20 weight sections, the (D) antimony trioxide 1 - 20 weight sections, the photopolymerization nature compound 10 - the 100 weight sections [** 1] expressed with the (E) following structure expression (I) to a list



(-- m and n are integers from which the sum total of m and n is set to 10 among a formula.) -- fire-resistant photopolymer constituent which it comes to contain.

[Claim 3] The formation approach of the heat-resistant protective film characterized by developing negatives using the water solution which performs image-exposure and subsequently does 1-90 capacity % content of 3-methyl-3-methoxy butyl acetate after forming the coat of a fire-resistant photopolymer constituent according to claim 1 on a substrate.

[Claim 4] The formation approach of the heat-resistant protective film characterized by developing negatives using the water solution which performs image-exposure and subsequently does 1-90 capacity % content of 3-methyl-3-methoxy butyl acetate after forming the coat of a fire-resistant photopolymer constituent according to claim 2 on a substrate.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-325490

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/038	503		G03F 7/038	503
7/004	501		7/004	501
7/027	513		7/027	513
7/031			7/031	
7/032	501		7/032	501
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全12頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-143144

(22) 出願日 平成8年(1996)6月5日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 土屋 勝則

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 中野 昭夫

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 吉田 哲也

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 難燃性感光性樹脂組成物及び耐熱保護皮膜の形成方法

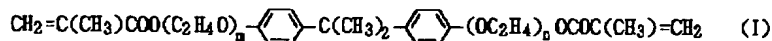
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 はんだ耐熱性、可撓性、難燃性に優れた保護膜、特にフレキシブルプリント配線板用のカバーレイやソルダーレジストに好適な難燃性感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ当量 2,000~3,000、臭素含有量 50~60重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (B) ペンタメチレンカーボネー

ト単位からなる繰返し単位 (a) とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (b) を有するコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応物

(C) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤 (D) 三酸化アンチモンを含有してなる樹脂組成物。上記組成物に更に (C) 下記構造式 (I) で表される光重合性化合物を配合してなる樹脂組成物。



(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数

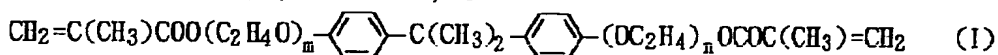
である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ当量2,000～3,000、臭素含有量50～60重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部、(B) ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(a)とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位

(b)を有し、これら繰り返し単位のマール比、a:b、が9:1～1:9であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物20～100重量部、(C) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤0.5～20重量部、並びに(D) 三酸化アンチモン1～20重量部を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) エポキシ当量2,000～3,000



(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数である。)を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物。

【請求項3】 基板上に請求項1記載の難燃性感光性樹脂組成物の皮膜を形成した後、像的露光を行い、次いで3-メチルー3-メトキシブチルアセテートを1～90容量%含有する水溶液を用いて、現像を行うことを特徴とする耐熱保護皮膜の形成方法。

【請求項4】 基板上に請求項2記載の難燃性感光性樹脂組成物の皮膜を形成した後、像的露光を行い、次いで3-メチルー3-メトキシブチルアセテートを1～90容量%含有する水溶液を用いて、現像を行うことを特徴とする耐熱保護皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線板等の製造に使用される保護膜形成用の難燃性感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板の製造においては、従来より液状又はフィルム状の感光性樹脂組成物が様々な用途に用いられている。例えば、銅箔を絶縁基板上に積層した銅張積層板の銅箔をエッチングするときのレジスト、配線の形成されたプリント配線板のハンダ付け位置の限定及び保護の目的で使用するソルダレジスト等として、種々の感光性樹脂組成物が用いられている。

【0003】 プリント配線板には、カメラなどの小型機器に折り曲げて組み込むことができるフィルム状のプリント配線板、即ち、一般にフレキシブルプリント配線板と呼ばれ、FPCと略称されるものがある。このFPCの製造過程においても部品搭載のためにははんだ付け工程があり、はんだ付けに無関係な配線を保護するためのソルダレジストが必要とされる。この目的のために、従来はポリイミドフィルムを所定の型に打ち抜いたものを積層したり、耐熱性の材料で構成された印刷インクを印刷

00、臭素含有量50～60重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部、(B) ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(a)とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位

(b)を有し、これら繰り返し単位のマール比、a:b、が9:1～1:9であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物20～100重量部、(C) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤0.5～20重量部、(D) 三酸化アンチモン1～20重量部、並びに(E) 下記構造式(I)で表される光重合性化合物10～100重量部

【化1】

して用いられてきた。なお、通常、前者はカバーレイ、後者はカバーコートと呼ばれている。

【0004】 このカバーレイ、カバーコートは、はんだ付け後の配線の保護膜も兼ねており、はんだ付け時の耐熱性、絶縁性、基板の組み込み時の折り曲げでクラックが入らない可撓性が必要とされる。更に、電池駆動の機器以外に用いられるFPCに用いるには、難燃性も必要とされる。

【0005】 ポリイミドフィルムを打ち抜いて形成されるカバーレイは上記の要求特性を満足しており、現在最も多く使用されているが、型抜きに高価な金型が必要で、打ち抜いたフィルムを人手によって位置合わせ、張り合せするため高コストになり、また、微細パターンの形成が困難であるという問題がある。

【0006】 一方、感光性樹脂組成物は、その液状物やフィルムを基板上に塗布又は貼付した後、写真技術により微細パターンのカバーコートやカバーレイを容易に形成することができることから、従来種々のものが開発されてきている。しかし、従来の感光性樹脂組成物ではFPC用のカバーレイに要求されるこれら全ての特性を満足するものはなかった。例えば、特公平1-54390号公報には、ノボラック型エポキシビニルエステル樹脂に(不)飽和多塩基酸無水物を付加反応させたプレポリマー、光重合開始剤、希釈剤(溶剤又は光重合性モノマー)、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物からなる感光性樹脂組成物が記載されている。しかし、この感光性樹脂組成物は耐熱性、絶縁性は良好であるものの、可撓性がなく、FPCには不適當であった。また、特開平7-278492号公報には、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物及びエチレン性不飽和モノマーとから形成されるコポリマーとアミンとの反応生成物である低分子量コポリマーと、カルボン酸含有高分子量コポリマーとからなるバインダー系に、アクリル化ウレタンモノマー成分、光開始剤及びブロックポリイ

ソシアネート架橋剤を配合した感光性樹脂組成物が記載されている。しかし、この感光性樹脂組成物には難燃性がなく、用途が限定されてしまうという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れたはんだ耐熱性、可撓性、難燃性を有する保護膜を写真法を用いて微細パターン形状に形成することができ、特に F P C 用のカバーレイ、ソルダーレジスト等として好適に用いることのできる難燃性感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】また、本発明は、上記難燃性感光性樹脂組成物を用いて耐熱保護皮膜を形成するための好適な方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) エポキシ当量 2, 0 0 0 ~ 3, 0 0 0、臭素含有量 5 0 ~ 6 0 重量%の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1 0 0 重量部、(B) ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (a) とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (b) を有し、これら繰返し単位のモル比、a : b、が 9 : 1 ~ 1 : 9 であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒド

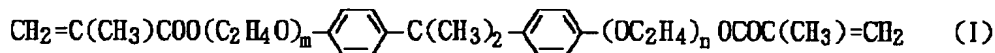
ロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応物 2 0 ~ 1 0 0 重量部、(C) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤 0. 5 ~ 2 0 重量部、並びに (D) 三酸化アンチモン 1 ~ 2 0 重量部を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物 (以下、難燃性感光性樹脂組成物 (1) と呼ぶことがある。) を提供するものである。

【 0 0 1 0 】更に、本発明は、(A) エポキシ当量 2, 0 0 0 ~ 3, 0 0 0、臭素含有量 5 0 ~ 6 0 重量%の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1 0 0 重量部、

(B) ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (a) とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (b) を有し、これら繰返し単位のモル比、a : b、が 9 : 1 ~ 1 : 9 であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応物 2 0 ~ 1 0 0 重量部、(C) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤 0. 5 ~ 2 0 重量部、(D) 三酸化アンチモン 1 ~ 2 0 重量部並びに (E) 下記構造式 (I) で表される光重合性化合物 1 0 ~ 1 0 0 重量部

【 0 0 1 1 】

【化 2】



(式中、m 及び n は、m と n との合計が 1 0 になる整数である。) を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物 (以下、難燃性感光性樹脂組成物 (2) と呼ぶことがある。) を提供するものである。

【 0 0 1 2 】本発明の難燃性感光性樹脂組成物においては、(A) 成分と (D) 成分とを組み合わせるにより優れた難燃性が付与され、(A) 成分と (B) 成分、又は (A) 成分と (B) (C) 成分とを組み合わせることにより、耐熱性と可撓性とを両立させることが可能となった。

【 0 0 1 3 】更に、本発明は、基板上に上記の難燃性感光性樹脂組成物 (1) 又は難燃性感光性樹脂組成物

(2) の皮膜を形成した後、像露光を行い、次いで 3-メチル-3-メトキシブチルアセテートを 1 ~ 9 0 容量%含有する水溶液を用いて現像を行うことを特徴とする耐熱保護皮膜の形成方法を提供するものである。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の難燃性感光性樹脂組成物について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】本発明の難燃性感光性樹脂組成物 (1) において、(A) 成分はエポキシ当量 2, 0 0 0 ~ 3, 0 0 0、臭素含有量 5 0 ~ 6 0 重量%の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である。この臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエポキシ当量が 2, 0 0 0 未満では十分な可撓性が得られず、エポキシ当量が 3, 0 0 0 を超えると現像性が低下すると共に、入手が困難にな

る。また臭素含有量が 5 0 重量%未満では十分な難燃性が得られず、6 0 重量%を超えるものは入手が困難である。入手が容易で好適な市販の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の例としては、エポキシ当量が 2, 2 0 0 ~ 2, 3 0 0、臭素含有量が 5 1 ~ 5 3 重量%の油化シェルエポキシ社製の E 5 0 5 7 (商品名) がある。

【 0 0 1 6 】(B) 成分はペンタメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (a) とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰返し単位 (b) を有し、これら繰返し単位のモル比、a : b、が 9 : 1 ~ 1 : 9 であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応物である。

【 0 0 1 7 】この (B) 成分の合成に用いられる上記コポリカーボネートは、例えば、所定のポリオールを分子量を調整しながらホスゲン等と反応させることにより合成することができる。このコポリカーボネートは通常、数平均分子量が 6 0 0 ~ 1 0 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 7 0 0 ~ 9 0 0 である。このコポリカーボネートの上記モル比 a : b が上記範囲をはずれると、ゲル化することがあり、好ましくない。a : b の好ましい範囲は 8 : 2 ~ 2 : 8 であり、特に好ましくは 5 : 5 である。

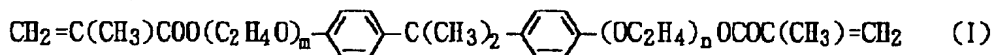
【 0 0 1 8 】このコポリカーボネートをイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと反応させることにより、(B) 成分を得る。ここ

で、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとは、ヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレートを意味し、各々単独で用いてもよいし、両方を併用してもよい。この反応におけるイソホロンジイソシアネートの使用量は、通常、コポリカーボネートの使用モル量より若干過剰量、好ましくは0.1~1.0モル過剰量とする。この反応は、通常、以下のようにして行われる。コポリカーボネートと若干過剰量のイソホロンジイソシアネートとを混合し、ジブチルスズジラウレート等の触媒を加え、60~120℃で反応させる、次いで、合成されたウレタンオリゴマーの末端イソシアネート基にヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させる。この反応は、パラメトキシフェノール及びジ-tert-ブチル-ヒドロキシアセトンなどの存在下で、ウレタンオリゴマー1モルに対し、2~2.4モルのヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを60~90℃で反応させて行われる。例えば赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の消失を確認することにより、反応の終点を確認する。

【0019】容易に入手可能な市販の(B)成分の例としては、例えば、共栄社化学製のウレタンアクリレートオリゴマーUF-8001、UF-8002、UF-8003(商品名)があり、特にUF-8003が好ましい。これら市販品は、いずれもメチルエチルケトン溶液である。

【0020】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)中の(B)成分の含有量は(A)成分の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して20~100重量部、好ましくは40~80重量部である。(B)成分の量が20重量部未満では十分な可撓性が得られず、100重量部を超えると露光後の現像性が低下する。

【0021】(C)成分である光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノ



(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数である。)

上記構造式(I)で表される光重合性化合物としては、例えば日立化成工業株式会社製のFA-321M(商品名)や新中村化学株式会社製のBPE-500(商品名)が市販品として入手可能である。

【0027】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(2)中の(E)成分の含有量は(A)成分の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して10~100

ン等のベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いられる。ここで、活性光とは、少なくとも近紫外線部に発生光を有する光をいう。

【0022】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)中の(C)成分である光重合開始剤の含有量は、(A)成分である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。(C)成分の量が0.5重量部未満では十分な感光性が得られず、20重量部を超えると露光及び現像後に得られるパターンの形状が悪くなる。

【0023】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)中の(D)成分である三酸化アンチモンの含有量は、

(A)成分である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して1~20重量部、好ましくは3~15重量部である。(D)成分の量が1重量部未満では十分な難燃性が得られず、20重量部を超えるとパターン形状や可撓性が低下する。

【0024】この難燃性感光性樹脂組成物(1)を用いることにより、種々の基板上にはんだ耐熱性、可撓性及び難燃性に優れた耐熱保護皮膜を容易に形成することができる。

【0025】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(2)は、上記難燃性感光性樹脂組成物(1)に更に(E)成分として下記構造式(I)で表される光重合性化合物を配合したものである。

【0026】

【化3】

0重量部、好ましくは20~80重量部である。(E)成分の量が10重量部未満では露光時の活性光の光量を低くするとのはんだ付け後の可撓性が不十分となることがあり、100重量部を超えてもやはり可撓性が低下する。

【0028】本発明の難燃性感光性樹脂組成物には、更に光重合性不飽和基含有化合物、高分子結合剤、熱重合防止剤、染料、顔料、塗工性向上剤、消泡剤、エポキシ樹脂の潜在性硬化剤等を含有させることができる。

【0029】本発明の難燃性感光性樹脂組成物は、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレー法、スクリーン印刷法等の常法により、加工保護すべき基板上に直接塗工することにより、厚さ10～150 μm の感光層を容易に形成することができる。塗工にあたり、必要に応じ、本発明の難燃性感光性樹脂組成物を溶剤に溶解させて用いることもできる。この溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、セロソルブアセテート等を挙げることができる。

【0030】また、本発明の難燃性感光性樹脂組成物を、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の支持体フィルム上に、ナイフコート法、ロールコート法等によって塗布、乾燥して感光性エレメントを作製し、この感光性エレメントを熱ロール等を用いて基板またはフレキシブルプリント配線板上に加熱加圧積層して、感光層を形成することもできる。この際、圧着温度は60～130℃、より好ましくは80～120℃とすることが好ましく、更に基板が凹凸を有する場合には、空気の巻き込みを防ぐため、圧着圧力は $9.8 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $9.8 \times 10^4 \sim 4.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、特に好ましくは $2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$ (3 kgf/cm²)とすることが好ましく、圧着雰囲気は4000 Pa (30 mmHg)以下、より好ましくは1333.2 Pa (10 mmHg)以下とすることが好ましい。

【0031】本発明の難燃性感光性樹脂組成物からなる感光層の厚みは、通常、5～100 μm 、より好ましくは20～80 μm とすることが好適である。

【0032】こうして形成された感光層は、次に、ネガマスク等を介して像的に露光される。活性光源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノン灯、メタルハライド灯等が用いられる。本発明の難燃性感光性樹脂組成物中に含まれる光重合開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、活性光源としては紫外線を有効に放射するものが好ましく用いられる。活性光の光量は、10～1000 mJ/cm²が好ましく、より好ましくは50～800 mJ/cm²である。

【0033】露光後、支持体フィルム等が残っている場合にはこれを除去した後、有機溶剤を通常1～90容量%、好ましくは5～80容量%含有する水溶液からなる現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により、未露光部を除去して現像する。

【0034】現像液に用いられる有機溶剤は、水とよく混合して均一な現像液となるものでもよく、また、水と

ほとんど混合せず、不均一な現像液となるものでもよい。このような現像液に用いられる有機溶剤としては、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等が用いられ、特に3-メチル-3-メトキシブチルアセテートが好ましい。

【0035】現像に用いる際の現像液の温度は、感光層の現像性によって調整される。また、この有機溶剤を1～90容量%含有する水溶液中には、界面活性剤、消泡剤等を混入してもよい。

【0036】現像後、得られる保護膜のはんだ耐熱性、耐薬品性を更に向上させる目的で、通常、高圧水銀灯による紫外線照射や、加熱を行う。

【0037】この現像後の紫外線照射時の紫外線量は、0.2～10 J/cm²、より好ましくは0.5～5 J/cm²とすることが好ましく、照射の際の温度は60～150℃、より好ましくは80～130℃とすることが好ましい。加熱温度は100～170℃、より好ましくは120～160℃とすることが好ましく、加熱時間は10～90分、より好ましくは30～80分とすることが好ましい。この紫外線照射及び加熱は、いずれか一方を行ってもよく、両方を行ってもよく、両方を行う場合、その順序はどちらが先でもよい。

【0038】本発明の耐熱保護皮膜の形成方法は、本発明の難燃性感光性樹脂組成物を用いて耐熱保護皮膜を形成するために特に適した方法であり、この方法においては、基板上に本発明の難燃性感光性樹脂組成物の皮膜を形成した後、像的露光を行い、次いで3-メチル-3-メトキシブチルアセテートを1～90容量%含有する水溶液を用いて現像を行う。基板上への難燃性感光性樹脂組成物の皮膜の形成、像的露光、及び現像操作は、先に説明したようにして行われる。本発明の方法に用いられる基板としては、例えば、フレキシブルプリント回路用銅張積層板などが好適である。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】実施例1

表1に示す材料を配合した組成の溶液Aを、25 μm の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約5分間乾燥して溶剤を除去し、乾燥後の膜厚が約50 μm の感光層を得た。

【0041】

【表1】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%))	87.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

次いで、 $35\mu\text{m}$ 銅箔をポリイミドフィルムに接着剤を介して積層した積層フィルム（ニッカン工業株式会社製、商品名 F-30VC₁）に回路パターンを形成した FPC 基板上に、先に得られた支持体フィルム付き感光層を、真空ラミネータ（日立化成工業株式会社製、商品名 VLM-1 型）を用いて、ヒートシュー温度 120°C 、気圧 4000Pa (30mmHg) 以下、積層圧力 $2.94 \times 10^5\text{Pa}$ ($3\text{kgf}/\text{cm}^2$) で積層した。

【0042】次いで、得られた積層体にネガマスクを介して超高压水銀灯露光機（株式会社オーク製作所製、商品名 HMW-201B）で、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、常温で 30 分間放置した後、3-メチル-3-メトキシブチルアセートの 30 重量% (約 31 容量%) 水溶液を用いて 30°C で 100 秒間スプレー現像した。その後、 150°C で 60 分間加熱処理し、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた保護膜の形成された評価基板を得た。

【0043】この保護膜の形成された評価基板を、可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス（タムラ化研株式会社製、商品名 MH-820V）を用いて 260°C で 10 秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価の

ために 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。

【0044】次に、 $35\mu\text{m}$ 銅箔をポリイミドフィルムの両面に接着剤を介して積層した積層フィルム（ニッカン工業株式会社製、商品名 F-30VC₁）の銅箔をエッチング剥離したフィルムの両面に、上記の支持体フィルム付き感光層を上記と同様の条件で積層した後、全面を露光、次いで現像、現像後の紫外線照射、加熱処理を行い、難燃性評価用の基板を作製した。なお、露光、現像及び加熱処理は前記と同様の条件で行い、現像後の紫外線照射処理は、東芝ライテック社製の高压水銀灯 H5600L/2 を用い、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ で温度 130°C で行った。

【0045】得られた評価基板を米国の Underwriters Laboratories Inc. (UL と略す) の高分子材料の難燃性試験規格 UL94 に準拠した装置、方法で難燃性を評価したところ、UL94 V-0 相当の難燃性を示した。

【0046】実施例 2

実施例 1 で用いた表 1 の材料を表 2 の材料に変えた以外は実施例 1 と同様にして評価基板を得た。

【0047】

【表 2】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%))	62.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	3 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を可撓性評価のため 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260℃ で 10 秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。また、実施例 1 と

同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性を評価したところ、UL 94V-0 相当の難燃性を示した。
【0048】比較例 1
実施例 1 で用いた表 1 の材料を表 3 の材料に変えた以外は実施例 1 と同様にして評価基板を得た。
【0049】
【表 3】

材料	配合量
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1009 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,500) のセロソルブアセテート溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%))	87.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を可撓性評価のため 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260℃ で 10 秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。また、実施例 1 と同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性を評価

したところ、標線越え (燃焼試験の範囲を示す線) してしまい、十分な難燃性を示さなかった。

【0050】比較例 2
実施例 1 で用いた表 1 の材料を表 4 の材料に変えた以外は実施例 1 と同様にして評価基板を得た。

【0051】

【表 4】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
ウレタンアクリレートオリゴマー TMCH-5 (商品名、日立化成工業株式会社製、2,2,4-トリメチルヘキサ メチレン-1,6-ジイソシアネートと 2-ヒドロキシエチルア クリレートのモル比 1:2 の付加物) のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%)	87.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアビュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

得られた評価基板を可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったところ、クラックが発生した。次いで、ロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH-820V) を用いて 260℃ で 10 秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったところ、クラック、はがれが発生した。また実施例 1 と同様にして難燃性を評価したところ、UL 94V-0 相当の難燃性を示した。

【0052】比較例 3

実施例 1 で用いた表 1 の材料のうち三酸化アンチモンを除いた以外は実施例 1 と同様にして評価基板を得た。

【0053】この評価基板を可撓性評価のため 180° 折り曲げを行ったがクラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、

商品名 MH-820V) を用いて 260℃ で 10 秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。また、実施例 1 と同様にして難燃性を評価したところ燃焼してしまい、難燃性を示さなかった。

【0054】実施例 3

表 5 に示す材料を配合した組成の溶液 B を、25 μm の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃ の熱風対流式乾燥機で約 5 分間乾燥して溶剤を除去し、乾燥後の膜厚が約 50 μm の感光層を得た。

【0055】

【表 5】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%)	87.5 重量部
(E) 構造式 (I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	50 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

次いで、35 μm 銅箔をポリイミドフィルムに接着剤を介して積層した積層フィルム (ニッカン工業株式会社製、商品名 F - 30VC₁) に回路パターンを形成した FPC 基板上に、先に得られた支持体フィルム付き感光層を、真空ラミネータ (日立化成工業株式会社製、商品名 VLM - 1 型) を用いて、ヒートシュー温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、気圧 4000 Pa (30 mmHg) 以下、積層圧力 2.94×10^4 Pa (3 kgf/cm²) で積層した。

【0056】次いで、得られた積層体にネガマスクを介して超高压水銀灯露光機 (株式会社オーク製作所製、商品名 HMW - 201B) で、200 mJ/cm² で露光し、常温で 30 分間放置した後、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセートの 30 重量% (約 31 容量%) 水溶液を用いて 30 $^{\circ}\text{C}$ で 100 秒間スプレー現像した。その後、150 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分間加熱処理し、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた保護膜の形成された評価基板を得た。

【0057】この保護膜の形成された評価基板を可撓性評価のため 180 $^{\circ}$ 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、この評価基板にロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260 $^{\circ}\text{C}$ で 10 秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後、可

撓性評価のために 180 $^{\circ}$ 折り曲げを行ったがクラック等の異常はなかった。

【0058】次に、35 μm 銅箔をポリイミドフィルムの両面に接着剤を介して積層した積層フィルム (ニッカン工業株式会社製、商品名 F - 30VC₁) の銅箔をエッチング剥離したフィルムの両面に、上記の支持体フィルム付き感光層を上記と同様の条件で積層した後、全面を露光、次いで現像、現像後の紫外線照射、加熱処理を行い、難燃性評価用の基板を作製した。なお、露光、現像及び加熱処理は前記と同様の条件で行い、現像後の紫外線照射処理は、東芝ライテック社製の高圧水銀灯 H5600L/2 を用い、3 J/cm² で温度 130 $^{\circ}\text{C}$ で行った。

【0059】得られた評価基板を米国の Underwriters Laboratories Inc. (UL と略す) の高分子材料の難燃性試験規格 UL94 に準拠した装置、方法で難燃性を評価したところ、UL94 V-0 相当の難燃性を示した。

【0060】実施例 4

実施例 3 で用いた表 5 の材料を表 6 の材料に変えた以外は実施例 3 と同様にして評価基板を得た。

【0061】

【表 6】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%)	87.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を用いて可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。次いで、はんだ耐熱性評価のためにロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260℃ で 10 秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったところ、若干のクラッ

クの発生が認められた。

【0062】実施例 5

実施例 3 で用いた表 5 の材料を表 7 の材料に変えた以外は実施例 3 と同様にして評価基板を得た。

【0063】

【表 7】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%)	62.5 重量部
(E) 構造式 (I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	50 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	3 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を可撓性評価のため 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260℃ で 10 秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、更に、

実施例 3 と同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性を評価したところ、UL 94V-0 相当の難燃性を示した。

【0064】比較例 4

実施例 3 で用いた表 5 の材料を表 8 の材料に変えた以外は実施例 3 と同様にして評価基板を得た。

【0065】

【表 8】

材料	配合量
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1009 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,500) のセロソルブアセテート溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを 5 : 5 のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%)	87.5 重量部
(E) 構造式 (I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	50 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を用いて可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は発生しなかった。またこの評価基板を用いてはんだ耐熱性評価のためロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260℃ で 10 秒間のはんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。ところが、実施

例 3 と同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性を評価したところ、標線越えてしまい、十分な難燃性を示さなかった。

【0066】比較例 5

実施例 3 で用いた表 5 の材料を表 9 の材料に変えた以外は実施例 3 と同様にして評価基板を得た。

【0067】

【表 9】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量：2,246、臭素含有量：51.8 重量%) のアセトニトリル溶液 (固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー TMCH - 5 (商品名、日立化成工業株式会社製、2,2,4 - トリメチルヘキサメチレン - 1,6 - ジイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートのモル比 1 : 2 の付加物) のメチルエチルケトン溶液 (固形分 80 重量%)	87.5 重量部
(E) 構造式 (I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	50 重量部
(C) ベンゾフェノン	5 重量部
(C) N,N' - テトラエチル - 4,4' - ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5 重量部
ビクトリアピュアブルー BOH (商品名、保土ヶ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

得られた評価基板をロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名 MH - 820V) を用いて 260℃ で 10 秒間のはんだ付けを行った後、可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったところ、クラックが発生した。

【0068】比較例 6

実施例 3 で用いた表 5 の材料のうち三酸化アンチモンを除いた以外は実施例 3 と同様の材料を用い、実施例 3 と同様にして評価基板を得た。

【 0 0 6 9 】 この評価基板を用いて可撓性評価のために 1 8 0 ° 折り曲げを行ったがクラック等の異常は全くなかった。また、この評価基板を用いてはんだ耐熱性評価のためにロジン系フラックス（タムラ化研株式会社製、商品名 M H - 8 2 0 V ）を用いて 2 6 0 ° C で 1 0 秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために 1 8 0 ° 折り曲げを行ったがクラック等の異常は全くなかった。しかし、実施例 3 と同様にして難燃性を評価したところ燃焼してしまい、難燃性を示さなかった。

10

【 0 0 7 0 】

【発明の効果】本発明の難燃性感光性樹脂組成物は、優れたはんだ耐熱性、可撓性、難燃性を有する保護膜の形成ができ、特に F P C 用カバーレイ、ソルダーレジスト等の形成に好適に用いることができる。

【 0 0 7 1 】 また、本発明の耐熱保護皮膜形成方法によれば、本発明の難燃性感光性樹脂組成物を F P C 基板等に容易に適用することができ、高品位の F P C を容易に得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 F 7/30

G 0 3 F 7/30

H 0 5 K 3/28

H 0 5 K 3/28

D